

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37+539.196.3

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
 КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
 9,10-ДИМЕТИЛАНТРАЦЕНА АНТРАЦЕНОМ
 И ЕГО МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ

И. Е. Обыкновенная и А. С. Черкасов

В работе [1] было показано, что при введении в концентрированные растворы дизамещенных антрацена соединений, сильно тушащих эксимерную флуоресценцию раствора (таких как нитро-, динитробензол, $СВг_4$), наблюдается отклонение кинетики тушения мономерной флуоресценции от зависимости Штерна—Фольмера—Вавилова, которое тем заметнее, чем больше концентрационно потушена флуоресценция исходного раствора. Наблюдаемый нелинейный характер тушения, а также сопровождающие его особенности в изменении длительности флуоресценции мономеров (τ) от концентрации тушителя $[Q]$ были объяснены учетом процесса диссоциации эксимера (τ) от концентрации компонентов (сравнимого по скорости с излучательной и безызлучательной дезактивацией мономера и эксимера при комнатной температуре), роль которого уменьшается с увеличением тушения эксимерной флуоресценции при увеличении $[Q]$.

Тушение мономерной флуоресценции 9,10-диметилантрацена (ДМА) антраценом и его монозамещенными в условиях, когда последние являются непоглощающими возбуждающий свет примесями (возбуждение с $\lambda=405$ нм), подчиняется соотношению Штерна—Фольмера—Вавилова при различных концентрациях $[A]$ исходного раствора, однако определенная с его помощью константа тушения мономерной флуоресценции q существенно зависит от $[A]$ [2-4]. Так, при тушении 9-ацетилантраценом (АцА) значение q_0 , определенное для $[A]=10^{-3}$ М, примерно в 1.8 раза меньше, чем q для $[A]=5 \cdot 10^{-2}$ М [2], а при тушении антраценом (А) отношение q_0/q составляет 1.6 [3, 4].

В настоящей работе проанализированы экспериментальные данные (как более ранние [2, 3], так и полученные вновь) по тушению обескислороженных растворов ДМА антраценом, АцА, 9-бромантраценом (БрА), а также $СВг_4$ и пара-бензохиноном (Хн) в условиях, когда последние являются непоглощающими возбуждающий свет примесями, с целью выяснения влияния процесса диссоциации эксимеров ДМА на кинетику тушения. Концентрация исходного раствора выбиралась такой, чтобы относительная интенсивность эксимерной флуоресценции была равна ($[C]=5 \cdot 10^{-2}$ М) или превосходила ($[C]=10^{-1}$ М) интенсивность мономерной флуоресценции.

Так же как и при тушении нитробензолом [1], увеличение концентрации (Q) А, АцА, БрА, $СВг_4$ и Хн в растворе ДМА приводит к нелинейному изменению обратной величины относительной интенсивности мономерной флуоресценции B/B_q от $[Q]$

Константы, определяющие кинетику тушения флуоресценции растворов ДМА непоглощающими примесями

Примесь	$\times 10^{10}$ л/моль·с			$\times 10^6$ с ⁻¹	$\times 10^6$ с ⁻¹	$\times 10^{-9}$ с
	q	q'	n_a	n_d	$f' + t'$	$\tau_0^1 = \frac{1}{f' + t'}$
Нитробензол	2.2	1.4	1.3	2.1	2.9	340
$СВг_4$	2.2	1.0	1.2	1.8	3.2	320
Антрацен (А)	0.8	0.02	1.3	2.1	2.9	350
9-Ацетил А	2	0.4	1.2	2.0	3.0	330
9-Бром А	1.7	0.3	1.2	1.8	3.2	300
Пара-бензохинон	3.4	0.7	1.2	1.9	3.1	320

(см. рисунок).¹ Наименьшее отклонение от линейности наблюдается для тушения антраценом. Если, как и при тушении нитробензолом, в качестве главной причины нелинейности в кинетике тушения в этих случаях рассматривать уменьшение (при увеличении $[Q]$) в суммарном свечении исходного раствора ДМА доли возбужденных молекул мономера, образующихся при диссоциации эксимера, то такого результата следует ожидать, так как константа тушения эксимерной флуоресценции ДМА антраценом (q') в 15–20 раз меньше, чем при тушении БрА и АцА, и в 50 раз меньше, чем при тушении СВг₄ (см. таблицу).

С помощью кинетической схемы, учитывающей диссоциацию эксимера, а также процессы тушения мономерной и эксимерной флуоресценции непоглощающими тушителями, были получены следующие соотношения для обратных значений квантового выхода мономерной (B/B_q) и эксимерной (B'/B'_q) флуоресценции концентрированных растворов дизамещенных антрацена [1]

$$\frac{B}{B_q} = \frac{1 + k_{cq}[A]}{1 + k_c[A]} + q\tau[Q], \quad \frac{B'}{B'_q} = \frac{B}{B_q} \frac{k_c}{k_{cq}} (1 + k'_q[Q]), \quad (1)$$

$$k_{cq} = \frac{n_a}{f+t} \frac{f' + t' + q'[Q]}{f' + t' + q'[Q] + n_d}, \quad (2)$$

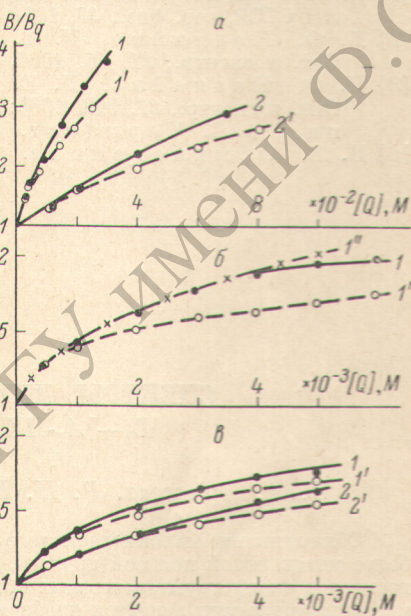
где f и f' , t и t' — константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации мономера и эксимера соответственно; n_a и n_d — константы скорости образования и диссоциации эксимеров; τ — измеряемая на фазовом флуориметре длительность мономерного свечения исходного раствора (при $[Q]=0$),

$$k'_q = \frac{q'}{f' + t' + n_d} = q'\tau'_d, \quad k_c = \frac{n_a}{f+t},$$

k_c — штерн-фольмеровская константа концентрационного тушения дизамещенных антрацена.

Вычисленные по соотношениям (1) зависимости B/B_q от $[Q]$ для тушения мономерной флуоресценции концентрированных растворов ДМА антраценом, АцА, БрА, СВг₄ и Хн качественно правильно отражают экспериментально наблюдаемый характер нелинейности (см. рисунок). Некоторое количественное несоответствие может быть связано с существованием каких-то дополнительных механизмов тушения, не учтенных в кинетической схеме (1), например резонансной передачи энергии возбуждения по невозбужденным молекулам мономера. Расчет зависимости B/B_q от $[Q]$ для тушения СВг₄ показывает, что учет такого типа тушения в дополнение к диффузионному приводит к хорошему совпадению расчетной и экспериментальной кривых (см. рисунок, б, кривые 1 и 1').²

В таблице наряду с величинами q и q' приведены определенные с помощью соотношений (1) величины ($f'+t'$), n_a и n_d , характеризующие эксимер ДМА. Из сопоставления данных таблицы, а также сравнения их с соответствующими величинами, полученными ранее [1] для тушения флуоресценции раствора ДМА (10^{-1} М) нитробензолом, видно, что характеристики эксимера ДМА, определенные из опытов по тушению различными тушителями флуоресценции концентрированных растворов ДМА, близки. Поскольку эффективность тушения эксимерной флуоресценции ДМА (q') приведенными в таблице тушителями весьма различна, близость значений полученных нами характеристик эксимера ДМА является дополнительным свидетельством правильности предложенной



Тушение непоглощающими примесями мономерной флуоресценции ДМА в обескислороженном толуоле.

1 и 2 — экспериментальные зависимости B/B_q от $[Q]$; 1', 2' — рассчитанные по формуле (1), 1'' — рассчитанные по (1) с учетом миграционного тушения. Тушители: 1 — АцА, 2 — А (а); 1 — СВг (б); 1 — Хн, 2 — БрА (в). Концентрация ДМА: 1 — $5 \cdot 10^{-2}$, 2 — 10^{-1} М (а); б и в — 10^{-1} М.

¹ При тушении флуоресценции ДМА перечисленными соединениями, так же как и при тушении нитробензолом [1], никаких видимых изменений в спектре поглощения ДМА при используемых концентрациях тушителя не наблюдается.

² Оценка роли миграционного тушения проводилась по исследованию изменения константы тушения ($q_{\text{ДФА}}^0$) флуоресценции 9,10-дифенилантрацена (ДФА) СВг₄ при увеличении концентрации ДФА в растворе (флуоресценция ДФА не испытывает концентрационного тушения). В качестве константы тушения мономерной флуоресценции ДМА СВг₄ бралась величина $q_{\text{СВГ}_4}^0 = q_{\text{СВГ}_4}^0 \cdot q_{\text{ДФА}}^0 / q_{\text{ДФА}}^0$ (где $q_{\text{СВГ}_4}^0$ — константа тушения флуоресценции раствора ДМА при $[С] = 10^{-4}$ М).

кинетической схемы (1). Подтверждением наличия диссоциации эксимеров ДМА при комнатной температуре явились результаты, полученные при возбуждении импульсным азотным лазером (полуширина импульса возбуждения ~ 17 нс раствора ДМА (10^{-1} М) в толуоле). В измеренном через 250 нс после возбуждения спектре свечения раствора наряду с эксимерной обнаружена мономерная полоса с $\tau \approx 200$ нс (что совпадает с длительностью эксимерной люминесценции), которая не может быть приписана непосредственно возбужденным молекулам мономера, так как τ флуоресценции последних при $[C] = 10^{-1}$ М составляет ≈ 2 нс.

Достаточно хорошее совпадение характеристик эксимера ДМА, полученных при тушении разными тушителями, означает, что, определив их из опытов по тушению концентрированных растворов ДМА каким-то одним из тушителей, для другого тушителя достаточно знать константу тушения его мономерной и эксимерной флуоресценции, чтобы вычислить зависимость B/B_0 от $[Q]$ для любых значений концентрации ДМА и тушителя в растворе. Усредненные по всем тушителям значения характеристик эксимера ДМА следующие: $j' + t' = 3 \cdot 10^6$ с $^{-1}$; $\tau_0 = 330$ нс; $n_a = 1.2 \cdot 10^{10}$ М $^{-1}$ с $^{-1}$; $n_d = 2.0 \times 10^6$ с $^{-1}$.

Авторы благодарны В. И. Широкову за проведение измерений при импульсном возбуждении.

Литература

- [1] И. Е. Обыкновенная, Т. В. Веселова, А. С. Черкасов. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1834, 1975.
- [2] Н. Ф. Незнайко, И. Е. Обыкновенная, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 21, 45, 1966.
- [3] Н. Ф. Незнайко, И. Е. Обыкновенная, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 21, 512, 1966; Н. Ф. Незнайко, И. Е. Обыкновенная, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 22, 752, 1967.
- [4] И. Е. Обыкновенная. Автореф. канд. дисс., Л., 1968.

Поступило в Редакцию 15 декабря 1975 г.

УДК 539.194+535.347 : 547.672

СПЕКТРЫ ДИХРОИЗМА И СКРЫТЫЙ ${}^1L_b - {}^1A_1$ -ПЕРЕХОД АНТРАЦЕНА

В. А. Липасова, Р. Н. Нурмухаметов и Г. Т. Хачатурова

Обнаружение малоинтенсивного перехода, полоса поглощения которого скрыта более интенсивной полосой другого, близкого по энергии электронного перехода, относится к числу труднорешаемых задач молекулярной спектроскопии. Типичным примером такой задачи является проблема ${}^1L_b - {}^1A_1$ -перехода антрацена. В соответствии с установленной Кларом [1] эмпирической закономерностью считается, что связанная с этим переходом α -полоса поглощения антрацена находится в области 340—300 нм и полностью маскируется P -полосой, обусловленной ${}^1L_a - {}^1A_1$ -переходом. Это мнение подтверждено и результатами квантовохимических расчетов [2].

Попытки экспериментально обнаружить полосу и определить энергию ${}^1L_b - {}^1A_1$ -перехода антрацена предпринимались неоднократно. В большинстве работ авторы стремились «разделить» 1L_b - и 1L_a -полосы поглощения, моменты переходов которых взаимно перпендикулярны, методами поляризационной спектроскопии. В частности, эту задачу пытались решить на основании данных, полученных методом фотоселекции [3, 4]. В работе [4] содержится критический анализ поляризационных спектров возбуждения люминесценции антрацена и сделан вывод о том, что по данным фотоселекции можно лишь предположительно судить о переходе ${}^1L_b - {}^1A_1$. С ним связывают наблюдаемое в области $30\,000$ см $^{-1}$ (330 нм) повышение интенсивности компоненты поглощения, поляризованной вдоль длинной оси молекулы. Основной же вклад в эту компоненту поглощения в области длинноволновой полосы вносится, по мнению авторов [4], вибронным переходом в 1L_a -состояние, приводящим к возбуждению колебания b_{1g} частоты 1630 см $^{-1}$, а не 800 см $^{-1}$, как указывалось в работе [3].

В ряде работ вопрос о ${}^1L_b - {}^1A_1$ -переходе антрацена изучен методом дихроизма поглощения. Имеются данные по дихроизму растянутых пленок из поливинилового спирта (ПВС) [5], полиэтилена (ПЭ) [6] и поливинилбутирала [7]. В работах [5, 6] содержится вывод о том, что рассматриваемый переход лежит в области $28\,000$ см $^{-1}$.

Необходимо заметить, что на основании поляризационных данных только по антрацену вопрос о ${}^1L_b - {}^1A_1$ -переходе однозначно решить нельзя, так как вклад этого перехода в интенсивность поглощения в области 340—310 нм сравнительно мал (не превышает 10%). Действительно, молярный коэффициент экстинкции антрацена в указанной области спектра принимает значения от 5000 до 1300, тогда как ϵ_{\max} 1L_b -полосы